

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

17.11.1994

Tradition en ligne de 02

REPUBLIC OF BULGARIA

PATENT OFFICE

PATENT
OF
INVENTION

N° 60319

Chairman :

(signing illegible)

SOFIA
01.11.1994

REPUBLIC OF BULGARIA

(19)° BG (11) 60319 A

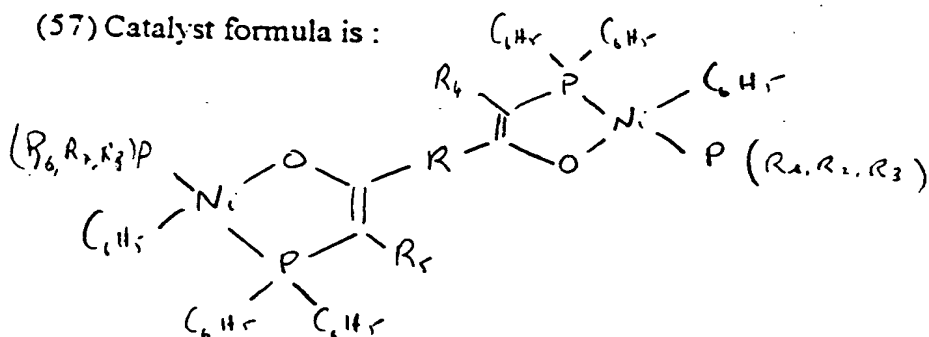
DESCRIPTION OF PATENT OF INVENTION

PATENT OFFICE

<p>(21) Register N°</p> <p>(22) Declared on 26.06.92</p> <p>(31) Priority data (32) (33)</p> <p>(41) Published petition in bulletin N° on</p> <p>(45) Printed on 25.07.94</p> <p>(46) Published in bulletin N°5 on 24.05.94</p> <p>(56) Information sources :</p> <p>(62) Petition from reg.</p>	<p>(73),(72) Letters patent owner(s) and inventor(s) :</p> <p>Kurti Stoianov Kurtev Burgas Atanas Kostadinov Tomov Pomorie</p> <p>(74) Representation of patent rights :</p> <p>(86) N° and date of RST petition :</p> <p>(87) N° and date of RST publication :</p>
--	---

(54) CATALYST FOR POLYMERISATION OF ETHYLENE AND METHOD TO OBTAIN IT

(57) Catalyst formula is :



in which R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ independent each other are alkenic groups containing from 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, R₉ and R₁₀ independent each other are H, alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, -C(O)OR', where R' is a hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms, -SO₂M, where

 SO_3M

3

M is Li, Na, K, NH₂, NR''⁺, and R'' is hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms, -R- is a bivalent hydrogenated radical, for example alkandiillic, alkendiillic, cyclealkandiillic, bicyclealkandiillic, cyclealkendiillic, bicyclealkendiillic, arendiillic, arilalkandiillic, alkenarendiillic, with 1 to 20 carbonic atoms, 1,1'-ferrocendiillic radical, mono- or disubstitute 1,1'-ferrocendiillic radical, where are used as substitutes C(O)OR' or SGM and R' and M have the indicated values. The catalyst is obtained when test for Ni(O) compounds with bis- α -ketoilides and tiers-phosphines in polarised or unpolarised solvents or their mixtures at - 20 to 80°C.

. 13 pretensions

(54) CATALYST FOR POLYMERISATION OF ETHYLENE AND METHOD TO OBTAIN IT

Technical sphere.

The invention concern the catalyst for polymerisation of ethylene, obtainment of polyethylene and also the method for obtainment the catalyst.

Previous technical state.

As it known that the nickel complexes, containing helical combined α -ketoallic ligands, are active catalysts for oligomerisation of ethylene until linear α -alkenes [1, 2]. In view of acceptor additives, those organic-nickel compounds change into catalysts for polymerisation of ethylene, increasing their catalytic activity [3]. Nickel-allic catalysts, described in the bibliography [6, 7] also polymerise the ethylene until polyethylene with different molecular mass, but they are obtained «in situ» in the beginning of the polymerisation test. All these nickel-allic catalysts described in the bibliography can be used for co-polymerisation of ethylene with different co-monomers until obtainment of linear polyethylene with low density [LLDPE] or functional polyethylenes with low density [FLLDPE] [4, 5].

Technical main point of the invention.

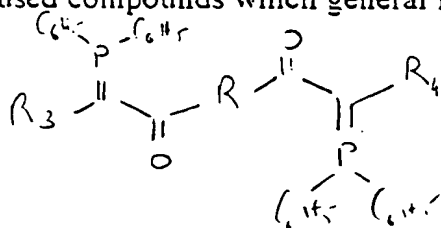
The general chemical formula of the catalyst for polymerisation of ethylene according to the invention is :

id² page 1

in which $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ independent each other are alkenic groups containing from 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, R_9 and R_{10} independent each other are H, alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, $-C(O)OR'$, where R' is a hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms, $-SOM$, where M is Li, Na, K, $NH-$, $NR''-$, and R'' is hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms,

$-R-$ is a bivalent hydrogenated radical, for example alkandiillic, alkendiillic, cycle-alkandiillic, bicyclealkandiillic, cyclealkendiillic, bicyclealkendiillic, arendiillic, arilalkandiillic, alkenarendiillic, with 1 to 20 carbonic atoms, 1,1'-ferrocendiillic radical, mono- or disubstitute 1,1'-ferrocendiillic radical, where as substitutes are used $C(O)OR'$ (R' is defined as above) or SOM (M is defined as above).

The catalyst for polymerisation of ethylene according to the invention is obtained when test for Ni(O) compounds with bis- α -ketoallics and triers-phosphines in reactive medium of polarised or unpolarised solvents or their mixtures at -20 to 80°C. As Ni(O) compounds are used bis-1,5-cyclooctadienickel (O), bisnorbornadienickel (O), tetrakis(triphenylphosphine)nickel (O). As bis- α ketoallics are used compounds which general formula is :



in which R_1 and R_2 independent each other are H, alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, $-C(O)OR'$, where R' is a hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms, $-SOM$, where M is Li, Na, K, NH^+ , NR^{++} , and R'' is hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms.

$-R-$ is a bivalent hydrogenated radical, for example alkandiillic, alkendiillic, cycle-alkandiillic, bicyclealkandiillic, cyclealkendiillic, bicyclealkendiillic, arendiillic, arilalkandiillic, alkenarendiillic, with 1 to 20 carbonic atoms, 1,1'-ferrocendiillic radical, mono- or disubstitute 1,1'-ferrocendiillic radical, where are used as substitutes $C(O)OR'$ (R' is defined as above) or SOM (M is defined as above). As tiers-phosphines are used compounds which general formula is :



in which R_1 , R_2 , R_3 independent each other are alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms.

As polarised solvents during synthesis of the catalyst according to the invention are used ethers containing from 3 to 20 carbonic atoms, ketones containing from 3 to 15 carbonic atoms, esters containing from 2 to 15 carbonic atoms, tetrahydrofuranne, dioxanne, pyradine.

As unpolarised solvents during synthesis of the catalyst according to the invention are used benzol, alkenaromatic carbohydrates containing from 7 to 20 carbonic atoms, alkanes containing from 5 to 20 carbonic atoms.

The catalyst for polymerisation of ethylene according to the invention, catalyse the polymerisation of ethylene in state of solution or suspension in view of acceptor additives with concentration of the catalyst from 1.10^{-6} to 1 mol/l, pressure of the ethylene from 1 to 150 at, temperature from 10 to $150^{\circ}C$, reactive time from 1 min to 24 hours in reactive medium of polarised or unpolarised solvents or their mixtures.

As acceptor additives during polymerisation of ethylene with the catalyst for polymerisation of ethylene according to the invention are used compounds binding the phosphine ligand stronger than the nickel's atom of the catalyst or changing the phosphine ligand which become a feebly co-ordinated ligand. Typical examples of acceptor additives are aminooxides, organic hydroperoxides, hydrogenic peroxide, complexes of the metals from the VIIIth group of the table of periodical classification, for example bis-1,5-cyclooctadienickel (0), tetrakis(ethylene)- μ -dichlorinedinickel(I), bis(ethylene)acetylacetonatorodium(I), bis(acetonitrile)palladium(II).

The acceptor additives during polymerisation of ethylene according to the invention are in the reactive mixture in quantity from 0.1 to 1 mol per 1 mol catalyst.

The polarised solvents used as medium for polymerisation of ethylene according to the invention are alcohols containing from 1 to 15 carbonic atoms or their aqua solutions with concentration of the alcohol from 70 to 99% w/w, containing from 2 to 15 carbonic atoms, ethers containing from 3 to 15 carbonic atoms, esters containing from 2 to 15 carbonic atoms, ketones containing from 3 to

10 carbonic atoms, amides of the carbonates containing from 2 to 15 carbonic atoms, nitriles containing from 2 to 10 carbonic atoms, tetrahydrofuranne, dioxanne.

The unpolarised solvents used as reactive medium for polymerisation of ethylene according to the invention are benzol, alkenaromatic carbohydrates containing from 7 to 20 carbonic atoms, alkanes containing from 5 to 20 carbonic atoms. The polymeric obtained with the catalyst for polymerisation of ethylene according to the invention is isolated from the reactive medium by precipitation, filtration, evaporation of the solvent, centrifuge.

The waste catalyst can be separated from the polymeric by washing with polarised solvents as methanol, ethanol, acetone, dimethylformamid, acetonitrile, or with aqua solutions of inorganic acids with concentration from 1 to 60 %.

The advantages of the catalyst according to the invention are high activity, inertia against polarised solvents and the possibility to obtain copolymeric of the ethylene with linear α -alkenes, which are obtained «in situ» during the polymerisation test.

The invention is explained by the following examples.

Examples 1 - 8.

Catalysts, which obtainment is illustrated by these examples, are described in the above general formula, and the concrete values of the substitutes are indicated in the table 1.

To $4 \cdot 10^{-3}$ mol bis-1,5-cyclooctadecylnickel(0) is adding solution or suspension of $2 \cdot 10^{-3}$ mol of the corresponding illide and $4 \cdot 10^{-3}$ mol triphenylphosphine in 100 - 150 cm³ toluol. The reactive mixture is mixed 18 hours at ambient temperature, 1 hour at 50°C and after cooling down 120 - 200 cm³ hexane are adding. The emitted crystals are filtrated (examples 3 - 7), washed with a 10 - 20 cm³ mixture (1 : 2) toluol - hexane and dried during 6 hours at 50°C and 0,1 mm Hg.

In cases concerning examples 1, 2 and 8, the reactive mixture is filtrated without adding hexane. The emitted crystals are washed with 10 cm³ toluol and are dried 10 hours at 50°C and 0,1 mm Hg.

Data for the catalysts 1 - 8

Table 1

Test N ^o	Cat. N ^o	R ₁	R ₂	R	Analysis of elements				Result %
					Found		Calculated		
					C,%	H,%	C,%	H,%	
1	1	H	H	1,4-C ₆ H ₄	73.93	4.79	74.33	5.03	51.7
2	2	Ph	Ph	1,3-C ₆ H ₄	76.91	5.18	76.43	5.06	54.4
3	3	Ph	Ph	(-CH ₂ -) ₃	75.82	5.83	76.19	5.74	60.4
4	4	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	(-CH ₂ -) ₄	71.29	4.99	71.00	5.26	68.0
5	5	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	(-CH ₂ -) ₃	71.93	5.89	71.55	5.61	49.8
6	6	Ph	Ph	5,6-NBEN ^a	76.29	5.05	76.41	5.28	63.2
7	7	CH ₃	CH ₃	1,1-Fc ^b	71.63	5.44	71.41	5.29	36.5
8	8	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1,4-C ₆ H ₄	63.85	4.62	64.42	4.23	62.7

^a5,6-bicycle[2.2.1]hept-2-endiill ; ^b1,1'-ferrocendiill-

Examples 9 - 25.

The examples 9 - 25 illustrate the application of the catalyst 1 - 8 in the test of polymerisation of ethylene.

In a metallic autoclave (250 cm³) with mechanical ladle, thermometer and mechanism to keep constant pressure and to measure the ethylene consumption, in reactive medium of argon are put 10 - 200 mg of the corresponding catalyst, 5 - 300 mg of the corresponding acceptor (acceptor additive) and 50 - 100 mg of solvent (table 2). The reagent become saturated with ethylene during mixing (800 rpm) and after reaching the necessary pressure is warming to the necessary temperature. The test is operating during 1 hour, after that the obtained polymeric is

isolated, washed with methanol until separation of the catalyst and is dried at 50°C/1 mm Hg to constant mass.

Table 2

Catalytic properties of the catalysts 1 - 8

Test	Cat.	Cocat.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
9	1	Rh-1	toluol	50	26	7	16	52	5.0	2.1	126	0.965
10	1	Ni	toluol	50	28	47	15	48	12.0	4.5	128	0.965
11	1	Ni	heptane	50	30	36	5	48	8.0	2.8	125	0.943
12	2	Rh-2	toluol	50	61	26	23	50	2.9	0.6	129	0.949
13	2	Ni	toluol	50	30	35	5	50	2.5	1.0	126	0.944
14	3	Ni	toluol	50	25	10	27	50	1.8	0.9	130	0.968
15	4	Rh-1	toluol	50	23	6	27	50	23.0	11.9	128	0.962
16	4	Ni	toluol	50	20	12	20	46	10.0	6.0	131	0.955
17	4	Ni	toluol	50	19	13	5	50	3.5	2.2	128	0.960
18	5	Ni	toluol	50	25	30	17	50	2.7	1.3	130	0.971
19	6	Pd	toluol	50	28	5	25	50	2.5	1.1	130	0.963
20	6	Ni	toluol	50	17	23	4	65	10.5	7.8	127	0.959
21	6	Ni	toluol	50	12	10	25	48	13.0	13.7	131	0.966
22	6	Ni	CH ₃ OH	50	10	29	25	50	7.0	8.6	132	0.969
23	6	Ni	CH ₃ OH ^a	50	7	20	15	51	1.0	1.8	-	-
24	7	Ni	toluol	50	20	20	21	51	0.2	0.2	133	0.976
25	8	Ni	toluol	100	10	25	4	60	27.0	35.2	128	0.960
I ^b		Ni	toluol	-	-	-	5	65	-	23.2	-	-
II ^c			cyclo - hexane	50	-	-	100	100	-	9.8	129	0.966

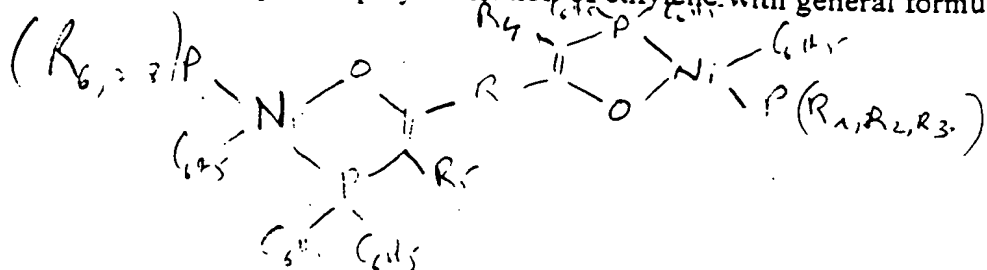
A - type of the solvent; B - volume of the solvent, cm³; C - quantity of the catalyst, mg; D - quantity of the acceptor additive, mg; E - pressure of C₂H₄, at; F - reactive temperature, °C; G - result of PE, gr; H - productivity of the catalyst, kg PE / gr Ni; I - temperature of fusion of PE, °C; J - unitary density of PE; Cocat. = acceptor additive.

Rh-1 - μ - Rh₂Cl₂(C₂H₄)₄; Rh-2 - μ - Rh₂Cl₂(COD)₂; Ni - Ni(COD)₂; Pd - PdCl₂(CH₃CN)₂; COD - cis, cis-1,5-cyclooctadien

α -88° aqua methanol; b, c - comparatives data - bibliography [3,6].

Patent pretension

1. Catalyst for polymerisation of ethylene with general formula



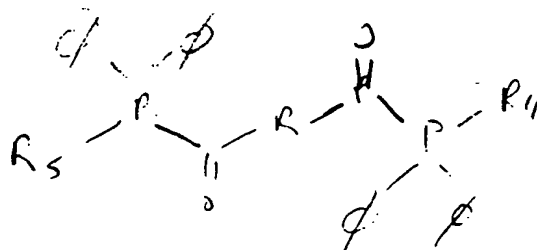
in which $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ independent each other are alkenic groups containing from 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, R_4 and R_5 independent each other are H, alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, $-C(O)OR'$, where R' is a hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms, $-SOM$, where M is Li, Na, K, $NH-$, $NR''-$, and R'' is hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms.

$-R-$ is a bivalent hydrogenated radical, for example alkandiillic, alkendiillic, cycle-alkandiillic, bicyclealkandiillic, cyclealkendiillic, bicyclealkendiillic, arendiillic, arilalkandiillic, alkenarendiillic, with 1 to 20 carbonic atoms, 1,1'-ferrocendiillic radical, mono- or disubstitute 1,1'-ferrocendiillic radical, where are used as substitutes $C(O)OR'$ (R' is defined as above) or SOM (M is defined as above).

2. Method for obtaining the catalyst for polymerisation of ethylene according to pretension 1, characterised by the fact that $Ni(O)$ compounds test for with bis- α -ketoillides and triphosphines in reactive medium of polarised or unpolarised solvents or their mixtures at -20 to $80^\circ C$.

3. Method according to pretension 2, characterised by the fact that a $Ni(O)$ compounds are used bis-1,5-cyclooctadicnickel (O), bisnorbomadicnickel (O), tetrakisphenylphosphinenickel (O).

4. Method according to pretension 2, characterised by the fact that a bis- α -ketoillidics are used compounds which general formula is :



in which R_4 and R_5 independent each other are H, alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms, $-C(O)OR'$, where R' is a hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms, $-SOM$, where

M is Li, Na, K, NH-, NR⁺⁺+, and R⁺ is hydrogenated substitute with 1 to 15 carbonic atoms,

-R- is a bivalent hydrogenated radical, for example alkandiillic, alkendiillic, cycle-alkandiillic, bicyclealkandiillic, cyclealkendiillic, bicyclealkendiillic, arendiillic, arilalkandiillic, alkenarendiillic, with 1 to 20 carbonic atoms, 1,1'-ferrocendiillic radical, mono- or disubstitute 1,1'-ferrocendiillic radical, where are used as substitutes C(O)OR⁺ (R⁺ is defined as above) or SO₃M (M is defined as above).

5. Method according to pretension 2, characterised by the fact that as tiers-phosphines are used compounds which general formula is :



in which R₁, R₂, R₃ independent each other are alkenic groups with 1 to 15 carbonic atoms, arilic groups with 6 to 15 carbonic atoms, alkenarilic groups with 7 to 20 carbonic atoms, arilalkenic groups with 7 to 20 carbonic atoms.

6. Method according to pretension 2, characterised by the fact that as polarised solvents are used ethers containing from 3 to 20 carbonic atoms, ketones containing from 3 to 15 carbonic atoms, esters containing from 2 to 15 carbonic atoms, tetrahydrofuranne, dioxanne, pyradine.

7. Method according to pretension 2, characterised by the fact that as unpolarised solvents are used benzol, alkenaromatic carbohydrates containing from 7 to 20 carbonic atoms, alkanes containing from 5 to 20 carbonic atoms.

8. Method according to pretension 2, characterised by the fact that the catalyst is isolated from the reactive mixture by precipitation, filtration, evaporation of the solvent, centrifuge.

9. Method for polymerisation of ethylene, characterised by the fact that the ethylene polymerise in view of catalyst according to pretension 1 and acceptor additives with concentration of the catalyst from 1.10⁻⁶ to 1 mol/l, concentration of the acceptor additives from 1.10⁻⁶ to 10 mol/l, pressure of the ethylene from 1 to 150 at, temperature from 10 to 150°C, reactive time from 1 min to 24 hours in reactive medium of polarised or unpolarised solvents or their mixtures.

10. Method according to pretension 9, characterised by the fact that as acceptor additives are used aminooxides, organic hydroperoxides, hydrogenic peroxide, complexes of the metals from the VIIIth group of the table of periodical classification, for example bis-1.5-cycleoctadickel (0), tetrakis(ethylene)-μ-dichlorinedickel(I), bis(ethylene)acetylacetonatorodium(I), bis(acetonitrile)palladium(II).

11. Method according to pretension 9, characterised by the fact that as polarised solvents are used alcohols containing from 1 to 15 carbonic atoms or their aqua solutions with concentration of the alcohol from 70 to 99 % diols, containing from 2 to 15 carbonic atoms, ethers containing from 3 to 15 carbonic atoms, esters containing from 2 to 15 carbonic atoms, ketones containing from 3 to 10 carbonic atoms, amides of the carbonates containing from 2 to 15 carbonic atoms, nitriles containing from 2 to 10 carbonic atoms, tetrahydrofuranne, dioxanne.

12. Method according to pretension 9, characterised by the fact that as unpolarised solvents are used benzol, alkenaromatic carbohydrates containing from 7 to 20 carbonic atoms, alkanes containing from 5 to 20 carbonic atoms.

13. Method for isolating the polymeric obtained according to pretension 9, characterised by the fact that the polymeric is isolated from the reactive mixture by precipitation with polarised solvents according to pretension 11, filtration, washing, centrifuge and evaporation of the solvent.

Bibliography

1. Keim, W., A. Behr, B. Gruber, B. Hoffman, F.H. Kowaldt, U. Kurschner, B. Limbacher and F.P. Sistig, *Organometallics*, 5, 2356 (1986).
2. Keim, W., *J. Mol. Catal.*, 52, 19 (1989).
3. Klabunde, U., R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A.H. Janowicz, I. Calabrese, S.D. Ittel, *J. Polim. Sci., Part A : Polym Chem.* 25, 1989 (1987).
4. US 4 698 403.
5. DE 34 45 090.
6. US 4 620 021.
7. US 4 691 036.

Edition of the Patent Office of the Republic of Bulgaria
Sofia - 1113, boulevard G.M. Dimitrov, 52 - B

Expert : P. Dimitrov
Por. 36299

Redactor : N. Zviskova
Printing : 40 CP

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 60319A
5(51) C 08 F 4/32
B 01 J 31/12
C 08 F 10/02



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 96528

(22) Заявено на 26.06.92

Приоритетни данни

(31)

(32)

(33)

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № на

(45) Отпечатано на 25.07.94

(46) Публикувано в бюлетин № 5
на 24.05.94

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег.

(73), (72) Патентоприитежател(и) и
изобретател(и):

Курти Стоянов Куртев

Бургас

Атанас Костадинов Томов

Поморие

(74) Представител по индустриална
собственост:

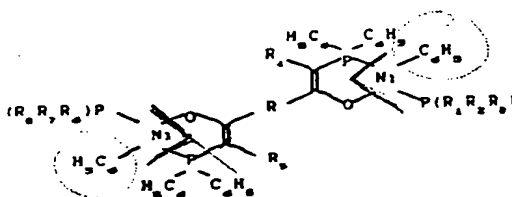
(86) № и дата на РСТ заявка:

(87) № и дата на РСТ публикация:

(54) КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЕТИЛЕН И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ-
ТО МУ

(57) Катализаторът има формула

novelty?



в която $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ независимо един от друг са алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи с 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи със 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи със 7 до 20 въглеродни атома, R_7 и R_8 независимо един от друг са H, алкилни групи с 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи с 6 до 15 въглеродни атома,

BG 60319A

алкиларилни групи със 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи със 7 до 20 въглеродни атома, $-C(O)OR'$, където R' е въглеводороден заместител с 1 до 15 въглеродни атома, $-SO_2M$, където M е Li , Na , K , NH' , NR'' , като R'' е въглеводороден заместител с 1 до 15 въглеродни атома, $-R-$ е бивалентен въглеводороден радикал, например алкандилов, алкендилов, циклоалкандилов, бициклоалкандилов, циклоалкендилов, бициклоалкендилов, арендилов, арилалкандилов, алкиларендилов, с 1 до 20 въглеродни атома, 1,1'-фероцендилов радикал, моно- или дизаместен 1,1'-фероцендилов радикал, при което като заместители се използват $-C(O)OR'$ или SO_2M , като R' и M имат посочените значения. Катализаторът се получава при взаимодействието на $Ni(O)$ съединения с бис- α -кетоилиди и третични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители или смеси от тях при температура от -20 до $80^\circ C$.

13 претенции

(54) КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЕТИЛЕН И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

Област на техниката.

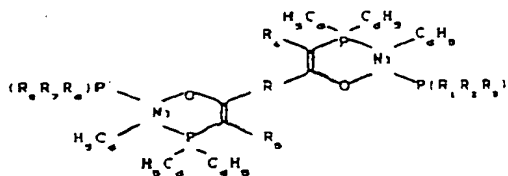
Изобретението се отнася до катализатор за полимеризация на етилен, до получаване на полиетилен, както и до метод за получаване на катализатора.

Предшествашо състояние на техниката.

Известно е, че никеловите комплекси, съдържащи хелатно свързани α -кетоилидни лиганди, са активни катализатори за олигомеризация на етилен до линейни α -алкени [1,2]. В присъствие на акцепторни добавки тези органоникелови съединения се превръщат в катализатори за полимеризация на етилен, повишавайки каталитичната си активност [3]. Никел-илидните катализатори, описани в литературата [6,7] също полимеризират етилена до полиетилен с различни молекулни маси, но се получават *in situ* в началото на полимеризационната реакция. Всички описани в литературата никел-илидни катализатори могат да бъдат използвани и за съполимеризация на етилен с различни съмономерни до получаване на линейен полиетилен с ниска плътност [LLDPE] или функционализирани полиетилени с ниска плътност [FLLDPE] [4,5].

Техническа същност на изобретението.

Катализаторът за полимеризация на етилен съгласно изобретението има следната обща химична формула

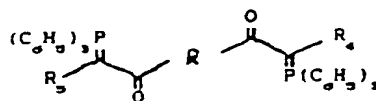


в която $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ независимо един от друг са алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, R_7 и R_8 независимо един от друг са H, алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома; алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома; арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, $-C(O)OR'$,

където R' е въглеводороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома $-SO_3M$, където M е Li, Na, K, NH_4^+ , NR_4^+ , като R е въглеводороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома.

$-R-$ е бивалентен въглеводороден радикал, например алкандилов, алкендилов, циклоалкандилов, бициклоалкандилов, циклоалкендилов, бициклоалкендилов, арендилов, арилалкандилов, алкиларендилов, съдържащ от 1 до 20 въглеродни атома, 1,1'-фероцендилов радикал, моно- или дизаместен 1,1'-фероцендилов радикал, където като заместители се използват $-C(O)OR'$ (R' се дефинира както по-горе) или SO_3M (M се дефинира както по-горе).

Катализаторът за полимеризация на етилен съгласно изобретението се получава при взаимодействието на $Ni(O)$ съединения с бис- α -кетоилиди и третични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители или смеси от тях при температура от $-20^\circ C$ до $80^\circ C$. Като $Ni(O)$ съединения се използват бис-1,5-циклооктадиенникел (0), биснорборнадиенникел (0), тетракистрифенилфосфинникел (0). Като бис- α кетоилиди се използват съединения с обща формула



в която R_7 и R_8 независимо един от друг са H, алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, $-C(O)OR'$, където R' е въглеводороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома, $-SO_3M$, където M е Li, Na, K, NH_4^+ , NR_4^+ , като R'' е въглеводороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома.

$-R-$ е бивалентен въглеводороден радикал, например алкандилов, алкендилов, циклоалкандилов, бициклоалкандилов, циклоалкендилов, бициклоалкендилов, арендилов, арилалкандилов, алкиларендилов, съдържащ от 1 до 20 въглеродни атома, 1,1'-фероцендилов радикал, моно- или дизаместен 1,1'-фероцендилов радикал,

където като заместители се използват - C(O)OR' (R' се дефинира както по-горе) или SO₂M (M се дефинира както по-горе). Като третични фосфини се използват съединения с обща формула



в която R₁, R₂ и R₃ независимо един от друг са алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома.

Като полярни разтворители при синтеза на катализатора съгласно изобретението се използват етери, съдържащи от 3 до 20 въглеродни атома, кетони, съдържащи от 3 до 15 въглеродни атома, естери, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, тетраhydroфуран, диоксан, пиридин.

Като неполярни разтворители при синтеза на катализатора съгласно изобретението се използват бензол, алкилароматни въглеводороди, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, алкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома.

Катализаторът за полимеризация на етилен съгласно изобретението катализира полимеризацията на етилен в състояние на разтвор или суспензия в присъствие на акцепторни добавки при концентрация на катализатора от 1.10⁻³ до 1 mol/l, налягане на етилена от 1 до 150 ат, температура от 10 до 150°C, реакционно време от 1 мин до 24 ч в среда от полярни или неполярни разтворители или смеси от тях.

Като акцепторни добавки при полимеризацията на етилен с катализатора за полимеризация на етилен съгласно изобретението се използват химични съединения, свързващи фосфиновия лиганд по-здраво от никеловия атом на катализатора или превръщащи фосфиновия лиганд в по-слабо координиращ се лиганд. Типични примери за акцепторни добавки са аминоксиди, органични хидропероксиди, водороден прекис, комплекси на металите от VIII група на периодичната система; например бис-1,5-циклооктадиенникел(0), тетракис(етилен)-μ-дихлородиниел(I), бис(етилен)ацетилаце-

тонатородий(I), бис(ацетонитрил)паладий(II).

Акцепторните добавки при полимеризацията на етилен с катализатора за полимеризация на етилен съгласно изобретението присъстват в реакционната смес в количество от 0,1 до 10 mol на 1 mol катализатор.

Полярните разтворители, използвани като среда за полимеризацията на етилен съгласно изобретението, са алкохоли, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома или техни водни разтвори с концентрация на алкохола от 70 до 99% тегл. диоли, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, етери, съдържащи 3 до 15 въглеродни атома, естери, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, кетони, съдържащи от 3 до 10 въглеродни атома, амиди на карбоновите, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, нитрили, съдържащи от 2 до 10 въглеродни атома, тетраhydroфуран, диоксан.

Неполярните разтворители, използвани като среда за полимеризация на етилен съгласно изобретението, са бензол, алкилароматни въглеводороди, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, алкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома. Полученият полимер с катализатора за полимеризация на етилен съгласно изобретението се изолира от реакционната среда чрез утаяване, филтриране, изпаряване на разтворителя, центрофугиране.

Остатъчният катализатор може да бъде отстранен от полимера чрез промиване с полярни разтворители, такива като метанол, етанол, ацетон, диметилформамид, ацетонитрил, или с водни разтвори на минерални киселини с концентрация от 1 до 60%.

Предимствата на катализатора съгласно изобретението са неговата висока активност, инертността му към полярните разтворители и възможността да се получават съполимери на етилена с линейни α-алкени, образувачи се *in situ*, в хода на полимеризационната реакция.

Изобретението се пояснява чрез следните примери.

Примери 1 - 8.

Катализаторите, получаването на които се илюстрира чрез тези примери, се описват с показаната по-горе обща химична формула, а конкретните значения на заместителите са

посочени в табл.1.

Към $4 \cdot 10^{-3}$ mol бис-1,5-циклооктадиен-никел(0) се добавя разтвор или суспензия на $2 \cdot 10^{-3}$ mol от съответния ирид и $4 \cdot 10^{-3}$ mol трифенилфосфин в 100-150 cm³ толуол. Реакционната смес се разбърква 18 ч при стайна температура, 1 ч при 50°C и след охлаждане се добавя 120-200 cm³ хексан. Отделените

кристали се филтрират (примери 3-7), промиват се с 10-20 cm³ смес (1:2) толуол-хексан и се сушат 6 ч при 50°C и 0,1 mm Hg.

В случаите, отнасящи се до примери 1,2 и 8, реакционната смес се филтрира без добавяне на хексан. Отделените кристали се промиват с 10 cm³ толуол и се сушат 10 ч при 50°C и 0,1 mm Hg.

Таблица 1

Данни за катализаторите 1-8.

Опит №	Кат. №	R ₄	R ₅	R	Елементен анализ				Добив %
					Намерено		Изчислено		
					C, %	H, %	C, %	H, %	
1.	1	H	H	1,4-C ₆ H ₄	73.93	4.79	74.33	5.03	51.7
2.	2	Ph	Ph	1,3-C ₆ H ₄	76.91	5.18	76.43	5.06	54.4
3.	3	Ph	Ph	(-CH ₂ -) ₈	75.82	5.38	76.19	5.74	60.4
4.	4	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	(-CH ₂ -) ₄	71.29	4.99	71.00	5.26	68.0
5.	5	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	(-CH ₂ -) ₈	71.93	5.89	71.55	5.61	49.8
6.	6	Ph	Ph	5,6-NBEN ^a	76.29	5.05	76.41	5.28	63.2
7.	7	CH ₃	CH ₃	1,1'-Fc ^b	71.63	5.44	71.41	5.29	36.5
8.	8	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1,4-C ₆ H ₄	63.85	4.62	64.42	4.23	62.7

^a5,6-бицикло[2,2,1]хепт-2-ендиил; - ^b1,1'-фероцендиил-

Примери 9 - 25.

Чрез примери 9 - 25 се илюстрират приложението на катализатори 1 - 8 в реакцията полимеризация на етилен.

В метален автоклав (250 см³), снабден с механична бъркалка, термометър и устройство за поддържане на постоянно налягане и отчитане разхода на етилен, в среда от аргон се зареждат 10 - 200 мг от съответния катализатор, 5 - 300 мг от съответния акцеп-

торен компонент (акцепторът Арбонил № 50 - 100 мг разтворителя (табл. 2). Реакторът се насища с етилен при разбъркване (300 г/м³) и след достигане на съответното налягане се нагрява до необходимата температура. Реакцията се провежда в продължение на 1 ч, след което полученият полимер се изолира, промива се с метанол до отстраняване на катализатора и се суши при 50°C / 1 мм Hg до постоянно тегло.

Таблица 2

Каталитични свойства на катализатори 1 - 8.

Опит	Кат.	Съкат.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
9.	1	Rh-1	толуол	50	26	7	16	52	5.0	2.1	126	0.965
10.	1	Ni	толуол	50	28	47	15	48	12.0	4.5	128	0.965
11.	1	Ni	хептан	50	30	36	5	48	8.0	2.8	125	0.943
12.	2	Rh-2	толуол	50	61	28	23	50	2.9	0.6	129	0.949
13.	2	Ni	толуол	50	30	35	5	50	2.5	1.0	126	0.944
14.	3	Ni	толуол	50	25	10	27	50	1.8	0.9	130	0.960
15.	4	Rh-1	толуол	50	29	8	27	50	23.0	11.0	128	0.960
16.	4	Ni	толуол	50	20	12	25	48	10.0	6.0	131	0.960
17.	4	Ni	толуол	50	19	13	5	50	3.5	2.2	128	0.960
18.	5	Ni	толуол	50	26	30	17	50	2.7	1.3	130	0.971
19.	6	Pd	толуол	50	28	5	25	50	2.5	1.1	130	0.960
20.	6	Ni	толуол	50	17	23	4	65	10.8	7.8	127	0.960
21.	6	Ni	толуол	50	12	25	25	45	13.0	12.7	125	0.960
22.	6	Ni	CH ₃ OH	50	10	28	28	50	7.0	8.0	132	0.960
23.	6	Ni	CH ₃ OH	50	7	28	18	50	1.0	1.0	130	0.960
24.	7	Ni	толуол	50	20	25	22	24	8.2	0.2	130	0.960
25.	8	Ni	толуол	100	10	25	4	50	27.0	25.2	128	0.960
I ^b		Ni	толуол	-	-	-	8	65	-	23.2	-	-
II ^c		-	изокло-хептан	50	-	-	100	100	-	8.0	128	0.960

A - вид на разтворителя; B - обем на разтворителя, см³; C - количество на катализатора, мг, D - количество на акцепторната добавка, мг; E - налягане на C₂H₄, ат; F - peak-ционна температура, °C; G - добив на ПЕ, г; H - продуктивност на катализатора, кг ПЕ/г Ni.ч; I - темп. на топене на ПЕ, °C; J - относителна плътност на ПЕ; Съкат. = акцепторна добавка.

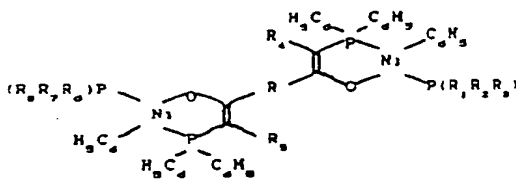
Rh-1 - μ -Rh₂Cl₂(C₂H₅)₄; Rh-2 - μ -Rh₂Cl₂(COD)₂; Ni - Ni(COD)₂; Pd - PdCl₂(CH₃CN)₂; COD - цис,цис-1,5-циклооктадиен

α -88% воден метанол; b, c - сравнителни литературни данни - лит.изт. [3,6].

субсидието

Патентни претенции

1. Катализатор за полимеризация на етилен с обща формула



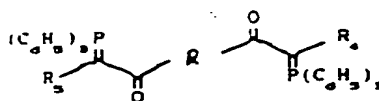
в която R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и R₆ независимо един от друг са алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, R₇ и R₈ независимо един от друг са H, алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, -C(O)OR', където R' е въглеродороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома, -SO₃M, където M е Li, Na, K, NH₄⁺, NR₄⁺, като R'' е въглеродороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома; -R- е бивалентен въглеродороден радикал, например алкандилов, алкендилов, циклоалкандилов, бициклоалкандилов, циклоалкендилов, бициклоалкендилов, арендилов, арилалкандилов, алкиларендилов, съдържа

1,1'-фероцен-дилов радикал, където като заместители се използват -C(O)OR' (R' се дефинира както по-горе) или SO₃M (M се дефинира както по-горе).

2. Метод за получаване на катализатор за полимеризация на етилен съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че Ni(O) съединения взаимодействат с бис- α -кетоилиди и третични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители или смеси от тях при температура от -20°C до 80°C.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като Ni(O) съединения се използват бис-1,5-циклооктадиенникел(O), биснорборнадиенникел(O), тетракистрифенилфосфинникел(O).

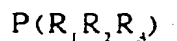
4. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като бис- α -кетоилиди се използват съединения с обща формула



в която R₁ и R₂ независимо един от друг са H, алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, -C(O)OR', където R' е въглеродороден заместител, съдържащ от 1 до

15 въглеродни атома, $-\text{SO}_3\text{M}$, където M е Li, Na, K, NH_4^+ , NR_4^+ , като R⁺ е въглеродороден заместител, съдържащ от 1 до 15 въглеродни атома; -R- е бивалентен въглеродороден радикал, например алкандилов, алкендилов, циклоалкандилов, бициклоалкандилов, циклоалкендилов, бициклоалкендилов, арендилов, арилалкандилов, алкиларендилов, съдържащ от 1 до 20 въглеродни атома, 1,1'-фероцендилов радикал, моно- или диза-местен 1,1'-фероцендилов радикал, където като заместители се използват $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ (R' се дефинира както по-горе) или SO_3M (M се дефинира както по-горе).

5. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като третични фосфини се използват съединения с обща формула



в която R₁, R₂ и R₃ независимо един от друг са алкилни групи, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома, арилни групи, съдържащи от 6 до 15 въглеродни атома, алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, арилалкилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома.

6. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като полярни разтворители се използват етери, съдържащи от 3 до 20 въглеродни атома, кетони, съдържащи от 3 до 15 въглеродни атома, естери, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, тетраhydroфуран, диоксан, пиридин.

7. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като неполярни разтворители се използват бензол, алкилароматни въглеродороди, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, алкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома.

8. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че катализаторът се изолира от реакционната смес чрез разваряне, утаяване, филтриране, центрофугиране, изпаряване на разтворителя.

9. Метод за полимеризация на етилен, характеризиращ се с това, че етиленът полимеризира в присъствие на катализатор

съгласно претенция 1 и акцепторни добавки при концентрация на катализатора от $1 \cdot 10^{-5}$ до 1 mol/l, концентрация на акцепторните добавки от $1 \cdot 10^{-6}$ до 10 mol/l, налягане на етилена от 1 до 150 ат, температура от 10 до 150°C, реакционно време от 1 мин до 24 ч в среда от полярни или неполярни разтворители или смеси от тях.

10. Метод съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че като акцепторни добавки се използват аминоксиди, органични хидропероксиди, водороден прекис, комплекси на металите от VIII група на периодичната система, например бис-1,5-циклооктадиени-никел(0), тетракис(етилен)-μ-дихлородиникел(II), бис(етилен)ацетилацетонато-родий(I), бис(ацетонитрил)паладий(II).

11. Метод съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че като полярни разтворители се използват алкохоли, съдържащи от 1 до 15 въглеродни атома или техни водни разтвори с концентрация на алкохола от 70 до около 99% тегл.; диоли, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, етери, съдържащи от 3 до 15 въглеродни атома, естери, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, кетони, съдържащи от 3 до 10 въглеродни атома, амиди на карбоновите, съдържащи от 2 до 15 въглеродни атома, нитрили, съдържащи от 2 до 10 въглеродни атома, тетраhydroфуран, диоксан.

12. Метод съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че като неполярни разтворители се използват бензол, алкилароматни въглеродороди, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома, алкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома.

13. Метод за изолиране на получения полимер съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че полимерът се изолира от реакционната смес чрез утаяване с полярни разтворители съгласно претенция 11, филтриране, промиване, центрофугиране и изпаряване на разтворителя.

Литература

1. Keim, W., A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F.H. Kowaldt, U. Kurschner, B.

Limbacker and F.P.Sistig, Organometallics, 5, 2356 (1986).

2. Keim, W., J.Mol. Catal., 52, 19 (1989).

3. Klabunde, U., R.Mulhaupt, T.Herskovitz, A.H.Janowicz, I.Calabrese,

S.D.Inel, J.Polym.Sci., Part A: Polym Chem. 25, 1989 (1987).

4. US 4 698 403.

5. DE 34 45 090.

6. US 4 620 021.

7. US 4 691 036.

Издание на Патентното ведомство на Република България
София - 1113, бул. "Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: П.Димитров

Редактор: Н.Звискова

Пор. 36299

Тираж: 40 СР